



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 61 059 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
B 27 K 3/15
C 09 D 4/02

②1 Aktenzeichen: 100 61 059.5
②2 Anmeldetag: 8. 12. 2000
④3 Offenlegungstag: 13. 6. 2001

⑥5 Innere Priorität:
199 59 847. 9 10. 12. 1999

⑦1 Anmelder:
Para-Chemie GmbH, Gramatneusiedl, AT; Katzbeck
GmbH, Rudersdorf, AT

⑦4 Vertreter:
Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189 Wiesbaden

⑦2 Erfinder:
Gütlbauer, Franz, Baden, AT; Ruzicka, Mojmir, Wien,
AT; Strejcek, Ivan, Wr. Neustadt, AT; Schaudy,
Rudolf, Baden, AT; Edelmayr, Helmut, Linz, AT

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Holz-Kunststoffkombinationen mit inhomogener Kunststoffverteilung

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Holz-Kunststoffkombinationen mit inhomogener Kunststoffverteilung, bei dem ein Holzwerkstoff mit einer polymerisierbare Bestandteile enthaltenden Imprägniermischung zur Benetzung wenigstens eines Teils des Holzwerkstoffs in Kontakt gebracht wird, wobei der Holzwerkstoff mit der Imprägniermischung beladen wird, und man anschließend die Imprägniermischung polymerisiert (härtet), wobei man eine Imprägniermischung mit einer Viskosität im Bereich von 1 bis 2000 mPas verwendet, die sphärische Partikel einer Größe im Bereich von 1 nm bis 1 mm und/oder Polymere mit einem Gewichtsanteil des Molekulargewichts im Bereich von 100000 bis 1000000 D aufweist.

DE 100 61 059 A 1

DE 100 61 059 A 1

Die Erfindung betrifft das Gebiet der Holz-Kunststoffkombinationen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zur Herstellung von Holz-Kunststoffkombinationen mit inhomogener Kunststoffverteilung, bei dem ein Holzwerkstoff mit einer polymerisierbare Bestandteile enthaltenden Imprägniermischung zur Benetzung wenigstens eines Teils des Holzwerkstoffs in Kontakt gebracht wird, wobei der Holzwerkstoff mit der Imprägniermischung beladen wird, und man anschließend die Imprägniermischung härtet.

Holz-Kunststoffkombinationen gehören zum Stand der Technik. Zur Verbesserung der Werkstoffeigenschaften des Holzes kann man geeignete Hölzer mit Monomeren, wie z. B. Methylmethacrylat, Vinylacetat, Styrol und dgl., durchtränken und diese durch Erwärmen, Zusatz von Initiatoren oder vornehmlich durch energiereiche Strahlung zur Polymerisation und zum Aushärten bringen. Als Verbundwerkstoffe sind Holz-Kunststoffkombinationen besonders hart und besitzen darüber hinaus größere Abrieb- und Druckfestigkeit sowie geringere Feuchtigkeitsempfindlichkeit als Holz.

So ist im einzelnen aus Österreichische Chemiker-Zeitung 67, Seite 350 ff (1966) die Strahlungshärtung von Holz-Kunststoffkombinationen bekannt, wobei als Monomere besonders VC, MMA, VA und Styrolacrylnitril hervorgehoben werden. Das Holz wird durchtränkt und das Imprägniermittel beispielsweise strahlungsschemisch polymerisiert. Auch die thermische Härtung ist bekannt. Obwohl eine ganze Reihe von Eigenschaften positiv durch die Polymerbeladung des Holzes verbessert wird, hierzu gehören beispielsweise Abriebfestigkeit, Biegefestigkeit, Abscherfestigkeit, Druckfestigkeit, Zähigkeit, Aussehen und ästhetische Qualitäten, geringere Wasserabsorption sowie Beständigkeit gegenüber Mikroorganismen, werden bei herkömmlich eingesetzten Beladungsverfahren im allgemeinen Werkstoffe erhalten, die vollständig imprägniert sind, d. h., daß der Kunststoff relativ homogen im Holz verteilt ist.

Nachteilig ist neben den hohen Kosten insbesondere das hohe Gewicht dieser Werkstoffe, die vielen Anwendungen entgegenstehen, so beispielsweise im Außenbereich als Werkstoff für Fensterrahmen, Türen, Fassadenelemente und im Innenbereich für Treppen, Wandverkleidungen und Möbel. Eine reine Oberflächenbehandlung des Holzes durch Lacke ist im Hinblick auf mechanische Festigkeit und Feuchtigkeits- bzw. Witterungsbeständigkeit unbefriedigend. Insbesondere bei Beschädigungen der Oberflächenlackierung können Mikroorganismen mit der Feuchtigkeit ins Innere des Holzes dringen und dessen Eigenschaften nachteilig beeinflussen.

Eine Teilimprägnierung von Holz kann gemäß der Patentschrift DD-66 017 durch Erwärmen von Holz und anschließendes Eintauchen in kältere Kunststoffharze erhalten werden.

Des weiteren ist beispielsweise aus der Offenlegungsschrift DE-A-24 40 139 eine Teilimprägnierung von Holzspanplatten oder Holzfasern bekannt. Diese wird dadurch erzielt, daß die Einwirkdauer der Imprägniermischung und ggf. der Dauer und Intensität der Evakuierung vermindert wird. Allerdings geht aus dieser Druckschrift hervor, daß die Eigenschaftsverbesserungen im Vergleich zu vollständig mit Kunststoffharz durchtränkten Holzwerkstoffen geringer sind.

Die österreichische Patentschrift AT-PS-282180 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Holz-Kunststoff-Kombinationen, bei dem man eine polymerhaltige Füllflüssigkeit verwendet, die eine Viskosität von mindestens 20 mPas aufweist. Durch diese Maßnahme kann der Verdunstungsverlust bei der Härtung so stark verringert werden, daß auf ein Verpacken des gefüllten Holzkörpers während der Härtung verzichtet werden kann. Der Polymerisationsgrad der zu verwendenden Polymere wird nicht beschrieben. Allerdings wird in den Beispielen dargelegt, daß das verwendete Vorpolymerisat geregelt wurde. Aus der starken Abnahme der Viskosität der in den Beispielen beschriebenen Vorpolymerisationsmischungen kann jedoch geschlossen werden, daß die Molekulargewichte wesentlich unter 50000 g/mol liegen. Die Viskosität des geregelten Vorpolymerisats betrug 3200 mPas. Eine 1 : 1 Mischung dieses Vorpolymerisats mit Methylmethacrylat weist aber nur noch eine Viskosität von 50 mPas auf. Darüber hinaus kann der Druckschrift entnommen werden, daß der Holzkörper vollständig mit Kunststoff imprägniert wurde, da eine Füllmenge von 58,6% erzielt wurde.

Des weiteren ist ein Verfahren zur Herstellung von Holz-Kunststoff-Kombinationen aus DE-A-17 92 051 bekannt. Bei diesem Verfahren werden der Imprägniermischung Paraffinwachs oder vorpolymerisierte Kunststoffe zugesetzt. Durch diese Maßnahme werden die Monomerverluste verringert, da sich das Paraffin auf der Oberfläche abscheidet und die Prepolymere nicht verdunsten. Die Prepolymere dienen insbesondere dazu, den Reaktionsverlauf zu steuern, da viele Monomere unter einer starken Wärmebildung polymerisieren, die zu Spannungen im Holz führen kann. Des weiteren ist in dieser Druckschrift dargestellt, daß durch Zugabe von kleineren Kunststoffmengen die Viskosität erhöht werden kann. Darüber hinaus wird der Zusatz von Füllstoffen mit einer Teilchengröße bis zu 0,3 µm beschrieben. Allerdings findet sich in diesem Dokument keine Aussage über die Gestalt der Füllstoffe. An keiner Stelle des Dokuments wird das Molekulargewicht der Kunststoffe oder der Wachse beschrieben. Üblicherweise haben kommerzielle Polyolefinwachs ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 10000 g/mol. Hinsichtlich der Vorpolymerisate wird dargelegt, daß diese eine geringe Viskosität aufweisen sollten. Hieraus kann geschlossen werden, daß die verwendeten Polymere ein niedriges Molekulargewicht haben.

Die Druckschrift US 4,285,997 beschreibt ein Verfahren zum Imprägnieren von Holz mit wässrigen Lösung, die Bestandteile mit einem Molekulargewicht kleiner 1000 g/mol und Polymere mit einem Molekulargewicht im Bereich 20000 bis 200000 g/mol aufweist. Nach der Imprägnierung wird das Holz getrocknet, ohne daß monomere Bestandteile polymerisiert werden. In diesem Dokument wird dargelegt, daß die Polymere nicht in das Holz eindringen, so daß sie auf der Oberfläche eine undurchlässige Schicht bilden, die ein Verdunsten von Flammenschutzmitteln o. ä. verhindert. Die niedermolekularen Bestandteile dringen in das Holz ein, wodurch dieses stabilisiert wird.

Die Druckschrift DE-A-16 42 170 beschreibt ein Verfahren zur Imprägnierung von porösen Körpern mit polymerisierbaren Stoffen, bei dem Polymere zur Steuerung der Viskosität der Imprägnierlösung eingesetzt werden, um die Eindringtiefe der Imprägniermischung zu steuern. Hierbei wird nur dargelegt, daß die Viskosität vom Polymerisationsgrad abhängt, ohne die Polymere näher zu beschreiben. Dies gilt sowohl für die Konzentration des Polymeren in der Imprägnierlösung als auch für den Polymerisationsgrad. Wesentlich ist hierbei, daß unter dem Begriff Polymerisationsgrad ein Mittelwert über die verschiedenen Ketten einer Lösung darstellt. Im konkreten Fall erhöht sich der Polymerisationsgrad auch dadurch, daß die Mischung eine höhere Konzentration an Oligomeren mit einem relativ geringen Molekulargewicht

aufweist, obwohl die Kettenlänge der einzelnen Moleküle nicht zunimmt.

In den Beispielen wird lediglich dargelegt, daß die Aufnahme einer Monomerlösung in Holz von der Viskosität der Mischung abhängt. So betrug die Gewichtszunahme von Buchenholz bei Verwendung einer nicht bestrahlten Monomerenmischung 25%, falls das Holz 24 Stunden imprägniert wurde. Eine bestrahlte Mischung führt bei einer Imprägnierdauer von 72 Stunden lediglich zu einer Zunahme von 12,5%.

Zwar ist offensichtlich, daß insgesamt weniger Kunststoff aufgenommen wurde. Allerdings kann der Beschreibung keine Verteilung entnommen werden, die darlegen würde, daß eine vollständige Imprägnierung über eine Dicke von mehr als 1 mm erzielt wurde. Wiederholt man die dargelegten Versuche, so stellt man fest, daß die Kunststoffaufnahme der äußersten Schicht ungenügend ist.

Trägt man beispielsweise 0,5 mm parallel zur Oberfläche ab, wird ersichtlich, daß nicht das gesamte Holz homogen mit Kunststoff gefüllt wurde. Viele der kleinen Poren werden nur ungenügend mit Kunststoff ausgefüllt und bieten daher Hohlräume für Wasser und Mikroorganismen, die zu einer Zerstörung und Verwitterung der Holz-Kunststoffkombination führen können.

Aus diesem Grund geht die in DE-A-16 42 170 dargestellte technische Lehre nicht über die in DE-A-24 40 139 beschriebene Teilimprägnierung hinaus. Dies gilt insbesondere, da weder das Molekulargewicht der Kunststoffe noch deren Konzentration dargestellt wird. Eine ausschließliche Erhöhung der Viskosität führt nur zu einer Verzögerung der Aufnahme der Imprägniermischung, nicht jedoch zu einem stufenförmigen Gradienten der Kunststoffverteilung innerhalb des Holzkörpers.

Bei all diesen Verfahren wird entweder eine sehr hohe Beladung des Holzkernes erhalten, die zu einer hohen Dichte des Werkstoffes und einer geringen Wirtschaftlichkeit führt, oder der Oberflächenbereich des Holzes ist nicht ausreichend imprägniert, so daß die Witterungsbeständigkeit und das Aussehen des Werkstoffes vielen Anforderungen nicht genügt. Dies gilt insbesondere falls die äußerste Schicht, die einen lackartigen Überzug darstellt, beschädigt wird.

Angesichts des Standes der Technik ist es nun Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Holz-Kunststoffkombinationen zur Verfügung zu stellen, bei dem gezielt eine bestimmte Schichtdicke des Holzes möglichst vollständig beladen wird, ohne daß ein großer Teil der Monomeren bis in den Holzkern eindringen.

Des weiteren ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Holz-Kunststoffkombinationen anzugeben, die geruchsfrei, witterungsbeständig und spannungsrißfrei sind.

Weiterhin sollte das Verfahren der eingangs erwähnten Art in einem kontinuierlichen Prozeß durchführbar sein.

Darüber hinaus sollte der imprägnierte Kunststoffkörper auch bei Beschädigung der Oberfläche die zuvor genannten hervorragenden Eigenschaften aufweisen.

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch ein in Anspruch 1 beschriebenes Verfahren. Zweckmäßige Abwandlungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt.

Dadurch, daß man eine Imprägniermischung mit einer Viskosität im Bereich von 1 bis 2000 mPas verwendet, die sphärische Partikel einer Größe im Bereich von 1 nm bis 1 µm und/oder Polymere mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich 100000 bis 1000000 D aufweist, gelingt es auf nicht vorhersehbare Weise, ein Verfahren zur Herstellung einer Holz-Kunststoffkombination zur Verfügung zu stellen, bei dem ein Holzwerkstoff mit einer polymerisierbaren Bestandteile enthaltenden Imprägniermischung zur Benetzung wenigstens eines Teils des Holzwerkstoffes in Kontakt gebracht wird, wobei der Holzwerkstoff mit der Imprägniermischung beladen wird, und man anschließend die Imprägniermischung polymerisiert (härtet), so daß gezielt eine bestimmte Schichtdicke des Holzes möglichst vollständig beladen wird, ohne daß ein großer Teil der Monomeren bis in den Holzkern eindringt.

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von bekannten und kommerziell erhältlichen Partikeln, um den erfinderschen Effekt zu erzielen.

Zugleich lassen sich Holz-Kunststoffkombinationen herstellen, die überaus positive Eigenschaften zeigen. Hierzu gehören u. a.:

- geringe Wasseraufnahme,
- hohe Härte,
- weitestgehende Geruchsfreiheit,
- große Druck- und Abriebfestigkeit,
- hohe Beständigkeit gegen Witterungseinflüsse und Mikroorganismen,
- relativ geringes Gewicht,
- relativ geringe Herstellungskosten.

Diese Eigenschaften bleiben im wesentlichen auch dann erhalten, wenn die oberste Schicht, beispielsweise 0,2 mm, beschädigt oder abgetragen wird.

Unter "Holz-Kunststoffkombinationen" wird dabei im Rahmen der Erfindung ein mit einem Polymerisat auf Basis eines Monomeren beladener und ausgehärteter Holzwerkstoff verstanden.

Holzwerkstoff bezeichnet hierin jeglichen Werkstoff, der Holz aufweist. Hierzu gehören beispielsweise Vollholz, wie Nadelhölzer, z. B. Fichte und Kiefer, oder Laubhölzer, z. B. Rotbuche und Birke, sowie Spanplatten, Faserplatten, Furniere und cellulosehaltige Materialien.

Der Feuchtegehalt des Ausgangsmaterials beträgt üblicherweise 5 bis 20%. Je nach Holzart und Verfahrensbedingungen kann er bei Bedarf mit Wasser oder Wasserdampf erhöht oder durch Trocknung erniedrigt werden. Vorzugsweise entspricht der Feuchtegehalt jedoch der Gleichgewichtsfeuchte des Ausgangsmaterials bei Umgebungstemperatur.

Unter inhomogener Kunststoffverteilung ist die ungleiche Beladung des Holzwerkstoffes mit Kunststoff zu verstehen, die zwar innerhalb einer Ebene parallel zur Oberfläche möglichst gleich sein sollte, die aber als Gradient ausgebildet ist, wobei der Gradient über die Kunststoffkonzentration senkrecht zur Oberfläche definiert ist. Besonders bevorzugt sind

hierbei stufenförmige Verteilungen des Kunststoffes im Holzwerkstoff, die sich dadurch auszeichnen, daß eine vorgegebene Schichtdicke vollständig mit Kunststoff beladen ist, aber nur wenig, im Extremfall kein Monomer über die vorgegebene Dicke hinaus in den Holzwerkstoff eindringt. Im allgemeinen ist das Verhältnis der Beladung der Oberfläche zur Beladung des Kerns größer als 2, vorzugsweise größer als 4 und besonders bevorzugt größer als 6. Zur Bestimmung dieser Größe wird die Kunststoffbeladung einer ca. 2 mm dicken Probe der Oberfläche in das Verhältnis zur Beladung einer Probe gesetzt, die aus dem Kern des Holzwerkstoffs gewonnen wurde.

Die Beladung des Holzwerkstoffs mit Kunststoff ergibt sich aus der Zunahme der Dichte des Werkstoffs nach der Härtung, da durch die Beladung Hohlräume des Holzes mit Kunststoff gefüllt werden. Die Beladung der Oberfläche, beispielsweise einer ca. 2 mm dicken Schicht von Buchenholz, ist im allgemeinen größer als 45%, vorzugsweise größer als 50 und besonders bevorzugt größer als 60%, bezogen auf das Gewicht des ursprünglich eingesetzten Holzwerkstoffs.

Die Beladung des Holzkerns sollte so gering wie möglich gehalten werden. Im allgemeinen beträgt die Beladung des Inneren des Holzwerkstoffs weniger als 40%, bevorzugt weniger als 30% und besonders bevorzugt weniger als 25%, bezogen auf das Gewicht des ursprünglich eingesetzten Holzwerkstoffs. Die Beladung des Kerns, wird je nach eingestellter Dicke der beladenen Oberflächenschicht, bereits nach 20 mm, vorzugsweise nach 15 und besonders bevorzugt nach 10 mm erreicht, wobei sich diese Werte auf die Eindringtiefe der Imprägniermischung senkrecht zur Oberfläche beziehen. Bei Vollholzproben, die eine Wachstumsrichtung aufweisen, beziehen sich die Werte jeweils auf eine Oberfläche der Holzprobe, die parallel zur Wachstumsrichtung gewonnen wurde.

Die Dicke der beladenen Schicht richtet sich nach der Anwendung der Holz-Kunststoffkombination. Vorzugsweise liegt die Dicke der Schicht, die mit Imprägniermittel beladen wird, im Bereich von 0,1 bis 10 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 5 mm, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 3 mm, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Innerhalb dieser Schicht werden die zuvor genannten hohen Beladungsgrade erzielt. Trägt man beispielsweise 0,5 mm der Oberfläche ab, falls die zuvor gewählte Schichtdicke 1 mm beträgt, so zeichnet sich eine nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung erhaltene Holz-Kunststoffkombination dadurch aus, daß sie die gleichen Eigenschaften, beispielsweise hinsichtlich der Witterungsbeständigkeit, hat wie vor dem Abragen der obersten Schicht.

Die zur Imprägnierung des Holzwerkstoffs eingesetzten Substanzen sind im Rahmen der Erfindung üblicherweise polymerisierbare Flüssigkeiten. Vorzugsweise enthalten sie als polymerisierbare Bestandteile organische Monomere, die Doppelbindungen aufweisen. Hierzu gehören unter anderem Allyl-, Vinyl- und/oder (Meth)acrylverbindungen.

Diese Verbindungen sind an sich bekannt. Zu den Allylverbindungen gehören beispielsweise Allylhalogenide, wie Allylchlorid, Allylbromid; Allylether, wie Ethylallylether, Allylester, wie Allylessigester; mehrwertige Allylverbindungen, die zwei oder mehr Doppelbindungen enthalten, wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Polyallylester von Di- u. Polycarbonsäuren, beispielsweise Diallyldiglykolcarbonate und Diallylester der Phthalsäuren.

Zu den Vinylverbindungen gehören unter anderem Acrylnitril, Vinylhalogenide, wie Vinylchlorid, Vinylbromid; Vinyllether und Vinylderivate, wie Ethylvinylether, Propylvinylether, Butylvinylether, 1,4-Butandioldivinylether, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylacrylat, Vinylmethacrylat und verzweigte Vinylderivate, wie in CH-528 957 beschrieben; Vinylaromaten, wie Divinylbenzol, Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie beispielsweise Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole.

Ebenfalls an sich bekannt sind (Meth)acrylate, wobei im Rahmen der Erfindung "(Meth)acrylat" für Acrylat und/oder Methacrylat steht.

Die (Meth)acrylate können eine oder mehrere Doppelbindungen aufweisen. (Meth)acrylate, die zwei oder mehr reaktive Doppelbindungen aufweisen, werden im Rahmen der Erfindung als mehrwertige (Meth)acrylate bezeichnet.

Der Alkoholrest kann Heteroatome enthalten, beispielsweise in Form von Ether-, Alkohol-, Carbonsäure-, Ester- und Urethangruppen.

Zu im Rahmen der Erfindung mit besonderem Erfolg einsetzbaren (Meth)acrylaten gehören u. a.

Alkyl(meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, Tetradecyl(meth)acrylat usw.; Alkyl(meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie z. B. Oleyl(meth)acrylat, 2-Propynyl, Allyl(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat usw.; (Meth)acrylate, die Heteroatome oder Aromaten aufweisen, wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2- oder 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat sowie α -(Hydroxymethyl)acrylate, Benzyl(meth)acrylat, Phenylethyl(meth)acrylat, 2-Phenoxyethyl(meth)acrylat, Morpholinoethyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat, Piperidylacrylamid, Neopentyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, und mehrwertige (Meth)acrylate, wie Di(meth)acrylat des Propandiols, Butandiols, Hexandiols, Octandiols, Nonandiols, Decandiols, Eicosandiols, Ethylenglycols, Diethylenglycols, Triethylenglycols und Tetraethylenglycols, Bisphenol-A-dimethacrylat, Neopentylglycoldi(meth)acrylat, oder Trimethylolpropantri(meth)acrylat und Pentaerythritoltetra(meth)acrylat.

Die (Meth)acrylate können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehr (Meth)acrylaten eingesetzt werden. Bevorzugtes (Meth)acrylat ist Methylmethacrylat.

Die Allyl-, Vinyl- und/oder (Meth)acrylat-Verbindungen können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden, wobei auch weitere Monomere, die mit diesen copolymerisierbar sind, eingesetzt werden können. Hierzu gehören unter anderem Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid, Phenylmaleinimid und Cyclohexylmaleinimid.

Verbindungen, die zwei oder mehr Doppelbindungen aufweisen, wirken als Vernetzer und erhöhen somit das Molekulargewicht der durch die Härtung im Holzwerkstoff erhaltenen Polymere.

Als notwendigen Bestandteil enthalten die Imprägniermischungen sphärische Partikel einer Größe im Bereich von 1 nm bis 1 μ m und/oder Polymere mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 100000 bis 10000000 D.

Die 1 nm bis 1 mm großen Partikel haben eine sphärische Form. Dementsprechend sollte das Verhältnis der größten zur geringsten Ausdehnung des Partikels maximal 2, vorzugsweise kleiner als 1,5 und besonders bevorzugt kleiner 1,2 sein. Darüber hinaus können die Mischungen beispielsweise auch faserförmige und/oder plättchenartige Partikel enthalten. Die Wirksamkeit dieser nicht sphärischen Partikel ist jedoch hinsichtlich des Erfindungsgegenstandes deutlich geringer als die von sphärischen Partikeln, wie in Versuchen gezeigt werden konnte.

Die Partikel können aus jegliche Material sein, das sich in der Imprägniermischung nicht löst. Vorteilhaft sind insbesondere Materialien, die besonders beständig gegenüber Witterungseinflüssen und Oxidation sind. Hierzu gehören insbesondere Glas; Pigmente sowie mineralische Füllstoffe oder Kunststoff. Kunststoffmaterialien dürfen zwar in der Imprägniermischung quellen, d. h., Monomere aufnehmen, aber sie dürfen sich nicht in ihre Bestandteile, d. h. die einzelnen Polymere, auflösen. Geeignet sind u. a. Partikel aus den weiter unten beschriebenen Polymeren, die in den Monomeren unlöslich sind. So können diese Polymere durch Vernetzung unlöslich gemacht werden, wodurch poröse Kunststoffpartikel erhalten werden. Des weiteren sind Partikel aus Teflon bevorzugt.

Durch Variation der Menge und der Größe der Partikel kann der Grad der Imprägnierung eingestellt werden. Hierbei ist insbesondere die Art des Holzwerkstoffes zu berücksichtigen. Je kleiner die Porengröße desto kleiner sollte die Partikelgröße gewählt werden. Wertvolle Hinweise und Anregungen hierzu findet der Fachmann darüber hinaus in den Beispielen.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Partikel weisen eine Größe im Bereich von 1 nm bis 1 mm, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 500 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 250 µm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 80 µm auf.

Bedingt durch die Herstellungsverfahren beziehen sich die angegebenen Größenbereiche immer auf Mittelwerte. Hierbei ist jedoch anzumerken, daß Partikel, die eine besonders enge Größenverteilung aufweisen, bevorzugt sind.

Insbesondere sind für viele Holzarten Partikel bevorzugt, deren Größe in einem Bereich 60 µm, besonders bevorzugt in einem Bereich von 40 µm und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 20 µm liegt.

Besonders geeignete Partikel sind beispielsweise Glaskugeln, Hohlkugeln aus Glas, Glasperlen und Kunststoffkugeln, beispielsweise Partikel aus Teflon. Die Menge, in der diese Partikel in der Imprägniermischung vorhanden sind, richtet sich nach dem Grad der Imprägnierung, der erhalten werden soll und nach dem eingesetzten Holzwerkstoff. Im allgemeinen werden die Partikel aber im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 2 bis 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung, verwendet.

Polymere mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 100 000 bis 10 000 000 D können ebenfalls eingesetzt werden, um eine inhomogene Verteilung der Imprägniermischung im Holzwerkstoff zu erreichen.

Polymere, die sich für die Zwecke der vorliegenden Erfindung eignen, sind unter anderem Polymerisate oder Mischpolymerisate der o. g. Monomere. Darüber hinaus sind Polymere geeignet, die sich in der Imprägniermischung lösen. Beispiele besonders zweckmäßiger Polymere sind Polyacrylate, Polymethacrylate, wie beispielsweise Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Polyether, Polyester, Polycarbonate und Polyamide. Besonders bevorzugt sind Poly(meth)acrylate, die der Mischung auch als sogenannte Sirupe beigefügt werden können.

Die Dicke der Schicht der Holz-Kunststoffkombination, die einen hohen Anteil an Monomeren aufweist, kann durch das Molekulargewicht beeinflußt werden. Dieses liegt im Bereich von 100 000 bis 10 000 000 D, vorzugsweise von 500 000 bis 4 000 000 D und besonders bevorzugt von 900 000 bis 1 500 000 D. Die Polymere weisen naturgemäß eine Molekulargewichtsverteilung auf. Die zuvor angegebenen Werte beziehen sich auf das Gewichtsmittel des Molekulargewichts, wie dies beispielsweise durch Viskosimetrie bestimmbar ist.

Bevorzugte Polymere zeichnen sich durch eine enge Molekulargewichtsverteilung aus. Ohne daß hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll, ist die Uneinheitlichkeit, definiert als M_w/M_n , bevorzugter Polymere ≤ 8 , vorzugsweise ≤ 6 besonders bevorzugt ≤ 4 und ganz besonders bevorzugt ≤ 2 . Hierbei bezeichnet M_w das Gewichtsmittel und M_n das Zahlenmittel der Polymere. Die Bestimmung beider Größen ist weithin bekannt, wobei eine Verteilung insbesondere über GPC ermittelt werden kann.

Die Menge, in der diese Polymere in der Imprägniermischung vorhanden ist, richtet sich nach der Schichtdicke, die beladen werden soll und nach dem eingesetzten Holzwerkstoff. Im allgemeinen werden die Polymere aber im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung, eingesetzt.

Hierbei können die Partikel oder die Polymere sowohl einzeln aber auch als Mischungen eingesetzt werden. Hierbei ist der Begriff "Mischungen" weit zu verstehen. Hierzu gehören unter anderem Mischungen zwischen sphärischen Partikeln aus verschiedenen Materialien, Mischungen zwischen sphärischen Partikeln unterschiedlicher Größe, Mischungen zwischen sphärischen Partikeln und Polymeren und Mischungen zwischen verschiedenen Polymeren.

Insbesondere Mischungen von sphärischen Partikeln mit Polymeren, die ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 100 000 bis 10 000 000 D aufweisen, können besonders vorteilhaft eingesetzt werden, da Mischungen ein besonders einfaches Steuern der Schichtdicke und der Beladung der mit Kunststoff beladenen Schicht erlauben. Hierdurch werden darüber hinaus auch Holz-Kunststoff-Kombinationen erhalten, die besonders hervorragende mechanische Eigenschaften, wie Abriebfestigkeit, Druckfestigkeit und Härte, bei geringem Gewicht zeigen.

Die Viskosität der Imprägniermischung liegt in einem Bereich von 1 bis 2000 mPas vorzugsweise in einem Bereich von 20 bis 100 mPas. Niedrige Werte ermöglichen eine schnelle Beladung des Holzwerkstoffes mit der Imprägniermischung. Die untere Grenze ergibt sich aber aus den zugesetzten Partikeln bzw. Polymeren, die inhärent eine Erhöhung der Viskosität bedeuten. Die obere Grenze bestimmt sich dadurch, daß die Beladung mit zunehmender Viskosität schwieriger wird, wobei beispielsweise Spanplatten oder Faserplatten auch bei relativ hoher Viskosität beladen werden können, während die Beladung von Vollholzproben im allgemeinen nur bei geringer Viskosität der Imprägniermischung möglich ist.

Die Härtung der Imprägniermischung kann auf jede in der Fachwelt bekannte Weise erfolgen. Hierzu gehören unter anderem Verfahren, bei denen man die Polymerisation beispielsweise thermisch und/oder durch Bestrahlung mit Elek-

tronen, γ -Strahlen, UV-Strahlen und/oder Mikrowellen bewirkt.

Die Aushärtung der sich im Holzwerkstoff befindlichen Imprägniermischung kann beispielsweise durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen einer Energie im Bereich von 0,2 MeV bis 15 MeV, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 10 MeV erfolgen. Hochleistungselektronenbeschleuniger, die zur Bestrahlung eingesetzt werden können, sind an sich bekannt und kommerziell erhältlich. Vorzugsweise wird eine Strahlendosis im Bereich von 1 kGy bis 200 kGy, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 kGy bis 100 kGy, eingesetzt.

Es kann vorteilhaft sein, daß die Härtung in Gegenwart der oben genannten Radikalbildner und/oder Antioxidantien, die nachfolgend beschrieben werden, durchgeführt wird. Die Dauer der Bestrahlung richtet sich nach Art und der Menge der eingesetzten Monomere, Radikalbildner und/oder Antioxidantien. Sie liegt aber im allgemeinen im Bereich von 0,1 Minuten bis 10 Minuten.

Nach der Bestrahlung kann der Holzwerkstoff für Zeiten im Bereich von 5 Stunden bis 10 Tagen, vorzugsweise 20 Stunden bis 2 Tage bei Temperaturen im Bereich von 20°C bis 80°C, insbesondere 40°C bis 80°C gelagert werden. Unter Nachlagerung ist hierbei zu verstehen, daß das bestrahlte Produkt so aufbewahrt wird, daß möglichst wenig Monomer verflüchtigt wird.

Vorzugsweise verliert das beladene und bestrahlte Holz oder der beladene und bestrahlte Holzwerkstoff weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-% der Monomere, während der Nachlagerung durch verdampfen bezogen auf die Monomere der Imprägniermischung die nach der Bestrahlung vorhanden sind.

Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß das bestrahlte Produkt in einer Atmosphäre gelagert wird, die mit den Monomeren gesättigt ist.

Des weiteren kann das Holz mit einer Folie umgeben sein, in die das Holz vorteilhaft vor Bestrahlung eingepackt wurde. Als Folie kann jedes Material eingesetzt werden, durch das die Monomeren nur schlecht diffundieren, die Elektronenstrahlung jedoch gut durchdringen kann. Hierzu gehören unter anderem Folien aus Metall, wie beispielsweise Aluminium oder Kunststoff, wie Polyethylen.

Diese Nachlagerung sowie die Verwendung von Radikalbildnern und/oder Antioxidantien, insbesondere bei Härtung mit Elektronenstrahlen, hat sich insbesondere bei Imprägniermischungen als vorteilhaft erwiesen, die auf (Meth)acrylaten basieren. Es handelt sich insbesondere um Mischungen, die mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 70 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, (Meth)acrylate, insbesondere Methylmethacrylat, enthalten.

Werden die Monomere thermisch oder durch Bestrahlung mit Mikrowellen gehärtet, so werden den Mischungen im allgemeinen Radikalbildner zugegeben. Die Höhe des anzuwendenden Drucks und der anzuwendenden Temperatur richtet sich dabei nach der Art des eingesetzten Monomeren und Polymeren. Im allgemeinen liegt der Druck im Bereich von 0,01 bar bis 10 bar, vorzugsweise im Bereich von 0,8 bar bis 2 bar, während bevorzugte Temperaturbereiche zwischen 20°C und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 40°C und 80°C liegen. So wurden beispielsweise Proben von Torbuchenholz nach Teilimprägnierung im Umluftofen bei 1 bar und 40°C während 6 Stunden polymerisiert. Hierauf wurde unter Ausnutzung der exothermen Polymerisationswärme die Temperatur bis auf 100° im Verlauf weiterer 4 Stunden erhöht. Danach erfolgte ein langsames Abkühlen (2 Stunden).

Zu den als Radikalbildner einsetzbaren Verbindungen, die in den Imprägniermischungen enthalten sein können, gehören neben den klassischen Azoinitiatoren, wie AIBN bzw. 1,1-Azobiscyclohexanecarbonitril, u. a. Peroxyverbindungen, wie Methylethylketonperoxid, Acetylacetanperoxid, Ketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Dicumylperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen aus Keton-Peroxid-Typen, Perester-Typen, Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen mit nicht genannten Verbindungen, die ebenfalls Radikale bilden können.

Die Imprägniermischungen können des weiteren Antioxidantien, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, enthalten. Zu diesen gehören u. a. Amine sowie sterisch gehinderte Phenole.

Als besonders wirksam erwiesen haben sich 2,2'-Methylenbis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 1,6-Hexandiol-bis-[3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl]propionat (Irganox® 259), Pentaerythrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox® 1010), Diethylenglycol-bis-(3-(3-(tert.-butyl)-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionat) oder Triethylenglykol-bis-(3-(3-(tert.-butyl)-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionat) (Irganox® 245) der Firma Ciba Geigy.

Die genannten Imprägniermischungen können vorzugsweise auch weitere Polymere gelöst enthalten. Diese sind Polymerisate oder Mischpolymerisate der o. g. monomeren Bestandteile.

Es ist auch möglich von einem in an sich bekannter Weise durch partielle Polymerisation hergestellten, ggf. sirupösen Vorpolymerisat auszugehen. Die Herstellung solcher Vorpolymerisate wird beispielsweise in der DE-AS-10 83 075 und in der französischen Patentschrift FR 1221537 beschrieben.

Die Imprägniermischungen können außerdem weitere an sich bekannte Zusätze wie Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Fließverbesserungsmittel, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren, organische Phosphorverbindungen, Pigmente, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher enthalten.

Das Beladen des Holzes oder des holzenthaltenden Werkstoffes kann dabei u. a. beispielsweise so geschehen, daß man ein luftgetrocknetes oder nachgetrocknetes Holz in einem evakuierbaren Füllbad einfach in das Monomere eintaucht und anschließend ein- oder mehrmals Unterdruck erzeugt. In vielen Fällen kann auf diese Weise bereits nach 10 bis 20 Minuten eine hohe Beladung erzielt werden, wobei es für die spätere Polymerisation besonders günstig ist, wenn das Monomere bereits einen gewissen Anteil an Polymeren enthält.

In Abwandlung von diesem Beladeverfahren kann das Einbringen des Monomeren auch so erfolgen, daß die Luft aus dem Holzwerkstoff zunächst durch Evakuieren möglichst vollständig entfernt wird, wobei ggf. die Luft nach dem Evakuieren durch Stickstoff ersetzt werden kann und nochmals evakuiert wird. Nach dem Zuströmen des Monomeren unter

Vakuum oder Normaldruck kann man Überdruck anlegen, um das Eindringen des Monomeren zu begünstigen.

Über Parameter, wie Einwirkzeit, Druck und Temperatur können sowohl die Schichtdicke der Beladung als auch die Verteilung der Imprägniermischung im Holzwerkstoff beeinflusst werden. Durch die Verwendung der im erfindungsge-
mäßigen Verfahren einzusetzenden Partikel und/oder Polymere wird jedoch erreicht, daß der Einfluß dieser Parameter ge-
ringer ist als bei herkömmlichen Methoden.

Auch bei langer Einwirkdauer, hohem Beladungsdruck und vollständiger Evakuierung des Holzes vor der Imprägnie-
rung wird eine inhomogene Beladung erzielt, wobei der Gradient insbesondere von der Größe und der Menge der einge-
setzten Partikel und/oder Polymeren sowie der Holzart abhängig ist.

Weitere Vorteile und Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus den nachfolgenden Beispielen, die der Illu-
strierung der Erfindung dienen. Alle Angaben in Prozent (%) beziehen sich auf das Gesamtgewicht der Zusammenset-
zung.

Beispiele 1 bis 4 und Vergleichsbeispiele 1 bis 4

Vollholzproben (Birke, Rotbuche, Kiefer) und Holzwerkstoffproben (Spanplatte) der Dimension $250 \times 100 \times 30$ mm
wurden in einen Vakuum-Druck-Imprägnierkessel eingebracht, wonach der Kessel verschlossen wurde. Anschließend
wurde für eine halbe Stunde Vakuum angelegt, wobei ca. 60 mbar erreicht wurden. In diesem Vakuum wurden die Voll-
holz- und Holzwerkstoffproben mit einem Imprägniermittel, bestehend aus Methylmethacrylat, das mit 0,5% Azoinitia-
tor A und mit 10% Glaskügelchen mit Durchmesser von 20 bis 60 μ m versetzt war, geflutet. Um eine Entmischung der
Zusammensetzung zu vermeiden, wurde das Imprägniergemisch durch wiederholtes Anlegen von Vakuum (ca. 30 Minu-
ten) in Bewegung gehalten. Danach wurde mit reinem Stickstoff ein Druck von 5 bar über eine Zeitspanne von 10 Mi-
nuten angelegt.

Nach Druckentlastung und Öffnen des Kessels wurden die imprägnierten Holzstücke einzeln in Aluminiumfolie und
danach einzeln in Polyethylenfolie verpackt, um ein Verdampfen des Imprägniermittels zu verhindern. Die so verpackten
Proben wurden mit 10 MeV-Elektronen aus einem Hochleistungselektronenbeschleuniger mit einer nominalen Leistung
von 15 kW bestrahlt. Die Strahlendosis betrug 40 kGy. Nach kurzer Zwischenlagerung im verpackten Zustand wurden
die Proben ausgepackt und mehrere Tage unter Massenkontrolle bei Raumtemperatur nachgelagert. Danach wurde die
Kunststoffbeladung der Proben (bezogen auf das Gewicht des unbeladenen Holzwerkstoffs = 100%) bestimmt. An-
schließend wurde eine ca. 2 mm dicke Probe der Oberfläche des Holzwerkstoffs und eine gleich dicke Probe aus dem
Zentrum der Hölzer entnommen und auf ihre jeweilige Kunststoffbeladung überprüft.

Diese Versuche wurden mit Imprägniermischungen wiederholt, die keine Glaskügelchen aufwiesen. Die erhaltenen Er-
gebnisse der Versuche und Vergleichsversuche sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

		Kunststoffbeladung g (%)		
	Holzprobe	integral	außen	innen
Vgl. 1	Birke	70	72	69
Bsp. 1		50	69	35
Vgl. 2	Rotbuche	59	59	58
Bsp. 2		41	57	25
Vgl. 3	Kiefer	65	67	62
Bsp. 3		39	65	20
Vgl. 4	Spanplatte	62	62	62
Bsp. 4		45	50	31

Beispiele 5 bis 8 und Vergleichsbeispiele 5 bis 8

Vollholzproben (Rotbuche, Erle, Kiefer) und Holzwerkstoffproben (MDF-Platte) der Dimension $250 \times 100 \times 30$ bzw.
24 mm wurden wie in Beispiel 1 imprägniert. Unterschiede gegenüber Beispiel 1 betreffen die Zusammensetzung des

Imprägniergemisches, die drucklose Beladung und die Härtung der imprägnierten Proben. Das Imprägniermittel bestand aus Methylmethacrylat, welches mit 0,1% Azoinitiator A und mit 10% MMA-Vorpolymerisat ($\eta = 550 \text{ mPas}$, $M_w = 1,1 \text{ Mio}$) versetzt war.

Die Härtung erfolgte im Umlufttemperofen bei Temperaturen zwischen 50 und 105°C (in einem ca. 12stündigen Temperaturprogramm).

Diese Versuche wurden mit Imprägniermischungen wiederholt, bei deren Herstellung kein MMA-Vorpolymerisat eingesetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse der Versuche und Vergleichsversuche sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

		Kunststoffbeladung g (%)		
	Holzprobe	integral	außen	innen
Vgl. 5	Rotbuche	55	56	54
Bsp. 5		17	68	10
Vgl. 6	Erle	105	110	102
Bsp. 6		32	70	22
Vgl. 7	Kiefer	56	58	52
Bsp. 7		18	61	9
Vgl. 8	MDF-Platte	52	52	52
Bsp. 8		35	50	24

Beispiele 9 bis 11 und Vergleichsbeispiele 9 bis 11

Vollholzproben (Kiefer, Birke, Rotbuche) der Dimension $300 \times 100 \times 30 \text{ mm}$ wurden wie in Beispiel 1 imprägniert. Unterschiede gegenüber Beispiel 1 betreffen die Zusammensetzung des Imprägniergemisches, die drucklose Beladung und die Härtung der imprägnierten Proben. Das Imprägniermittel bestand aus Methylmethacrylat, welches mit 0,1% Azoinitiator A, mit 5% TiO_2 -Pigment (Korngröße 0,5 bis $10 \mu\text{m}$) und 3,5% SiO_2 -Füllstoff Aerosil® (Korngröße 5 bis 22 nm) versetzt war. Die Härtung erfolgte im Umlufttemperofen bei Temperaturen zwischen 50 und 105°C (in einem ca. 12stündigen Temperaturprogramm).

Diese Versuche wurden mit Imprägniermischungen wiederholt, die kein Pigment und Füllstoff aufwiesen. Die erhaltenen Ergebnisse der Versuche und Vergleichsversuche sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

		Kunststoffbeladung g (%)		
	Holzprobe	integral	außen	innen
Vgl. 9	Kiefer	61	62	60
Bsp. 9		43	48	17
Vgl. 10	Birke	80	83	68
Bsp. 10		55	72	23
Vgl. 11	Rotbuche	67	68	65
Bsp. 11		39	48	20

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Holz-Kunststoffkombinationen mit inhomogener Kunststoffverteilung, bei dem ein Holzwerkstoff mit einer polymerisierbaren Bestandteile enthaltenden Imprägniermischung zur Benetzung wenigstens eines Teils des Holzwerkstoffs in Kontakt gebracht wird, wobei der Holzwerkstoff mit der Imprägniermischung beladen wird, und man anschließend die Imprägniermischung polymerisiert (härtet), **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Imprägniermischung mit einer Viskosität im Bereich von 1 bis 2000 mPas verwendet, die sphärische Partikel einer Größe im Bereich von 1 nm bis 1 µm und/oder Polymere mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 100 000 bis 10 000 000 D aufweist.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Partikel und/oder die Polymere in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, verwendet.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Partikel aus Glas oder Kunststoff verwendet.
- Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man Partikel einer Größe von 20 bis 80 µm einsetzt.
- Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man Polymere verwendet, die eine Uneinheitlichkeit $M_w/M_n \leq 8$ aufweisen.
- Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation (Härtung) thermisch und/oder durch Bestrahlung mit Elektronen, γ-Strahlen, UV-Strahlen und/oder Mikrowellen bewirkt.
- Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den beladenen Holzwerkstoff mit Elektronenstrahlen aus einem Hochleistungselektronenbeschleuniger, welche eine Energie im Bereich von 0,2 MeV bis 15 MeV aufweisen, mit einer Strahlendosis im Bereich von 10 kGy bis 100 kGy härtet.
- Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Härtung bei Drücken von 0,8 bar bis 2 bar ausführt.
- Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Härtung bei Temperaturen im Bereich von 20°C bis 150°C, insbesondere 40°C bis 80°C ausführt.
- Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Imprägniermischung eingesetzt wird, die als Monomere organische Verbindungen mit Doppelbindungen aufweist, insbesondere Allyl-, Vinyl- und/oder (Meth)acrylverbindungen.
- Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man eine auf (Meth)acrylmonomeren basierende Imprägniermischung einsetzt.
- Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Holzwerkstoff Vollholz, Spanplatten, Faserplatten, Furniere, und/oder cellulosehaltiges Material einsetzt.
- Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man den beladenen und bestrahlten Holzwerkstoff für Zeiten im Bereich von 5 Stunden bis 10 Tagen bei Temperaturen im Bereich von 20°C und 80°C nachlagert.
- Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Beladung der Oberfläche zur Beladung des Kerns größer als 2, insbesondere größer als 4 ist.
- Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beladung der Oberfläche größer als 45%, vorzugsweise größer als 50%, bezogen auf das Gewicht des ursprünglich eingesetzten Holzwerkstoffs, ist.
- Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Bela-

DE 100 61 059 A 1

dung des Kerns des Holzwerkstoffs weniger als 40%, insbesondere weniger als 30%, bezogen auf das Gewicht des ursprünglich eingesetzten Holzwerkstoffs, beträgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65